

<p>84-259538/42 E11 SANYO CHEM IND LTD 25.02.83-JP-031501 (06.09.84) C071-09/09 Phosphoric acid ester prepn. - by reacting phosphoric anhydride with organic hydroxyl cpd. in anhydrous conditions</p>	<p>SANN 25.02.83 *J5 9157-091-A E(5-G9C, 5-G9D) 2 3 2</p>
<p>C84-109793</p>	<p>2-octyloctadecanol, cyclohexanol, cycloheptanol, an alkylene oxide adduct of an active hydrogen contg. cpd. such as alcohol, phenol, carboxylic acid.</p>
<p><u>PRODUCTION CLAIMED</u></p>	<p><u>EXAMPLE</u></p>
<p>Prepn. of phosphoric acid ester comprises reacting phosphoric anhydride with an organic hydroxyl cpd. under anhydrous conditions at above 115°C. Molar ratio of organic hydroxyl cpd. to phosphoric anhydride is 2.3-4 (pref. 2.7-3.3).</p>	<p>To lauryl alcohol (558 pts. wt., 3 mol) is added with stirring at 40-60°C over 1 hr. phosphoric anhydride (142 pts. wt., 1 mol). The mixture is heated while passing nitrogen gas through it, and is reacted at 120-130°C for 8 hr. to give a reaction product which is a light yellow liquid at 40°C and has acid value 200. (6ppm-154EDDWgNo. 0/0).</p>
<p><u>ADVANTAGE</u></p>	<p>J59157091-A</p>
<p>Process gives phosphoric acid ester providing enhanced antistatic property under low humidity (c.g. 35-50 % R.H.) and reduced roller twinning-round under high humidity (70-85 % R.H.) during spinning.</p>	
<p><u>MATERIALS</u></p>	<p>J59157091-A</p>
<p>The organic hydroxyl cpd. is v.g. higher alcohol such as hexyl alcohol, octyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, tridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, oleyl alcohol, isostearyl alcohol, behenyl alcohol,</p>	

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-157091

⑬ Int. Cl.³
C 07 F 9/09

識別記号

庁内整理番号
7311-4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 磷酸エステルの製造法

京都市上京区武者小路通新町東
入武者小路町417

⑯ 特 願 昭58-31501
⑰ 出 願 昭58(1983)2月25日
⑱ 発 明 者 福田洋司

⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社
京都市東山区一橋野本町11番地
の1

明 細 書

1 発明の名称

磷酸エステルの製造法

2 特許請求の範囲

1 有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とのモル比を23-4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする磷酸エステルの製造法。

2 有機ヒドロキシル化合物が高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は磷酸エステルの製造法に関するものである。

有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造

することは従来から知られているが、この方法において反応温度はできるだけ低温が好ましいとされている：例えば「ホスホオラス・アンド・イツ・コンパウンズ」巻Ⅱ（インターサイエンス・パブリッシャーズ社1961年発行）1227頁には30-80℃の温度に維持すること、この温度範囲では生成物の組成は反応温度にあまり影響されず、より低い温度がより淡色の生成物を得るのに有利であり、100℃に近い温度では著しい分解が起こると記載され、特公昭38-12524号公報には110℃以下に保つ必要があり110℃を超える温度では淡色して暗色の生成物を生成しやすいこと、また特開昭54-125797号公報には $T \leq 75/(M-13)$ を満足する反応温度で反応させる必要があり（Mはアルコールと無水燐酸とのモル比）上記温度以上では磷酸エステル塩の外観が粘着性を帯び紡績工程におけるローラー巻き付きの発生が増加し所望する性能を期待できないことが記載されている。

しかるに、本発明者は種々検討を重ねた結果、反応系の温度を従来用いられていた温度よりも高

い温度に昇温することにより、予期に反して、従来品より優れた性能を有する有機エステルが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は有機ヒドロキシル化合物と無水有機酸とを実質的に無水の条件下に反応させて有機エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシル化合物と無水有機酸とのモル比を23以上とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする、有機エステルを製造する方法である。

本発明で使用される無水有機酸は一般式 P_2O_5 で示される実質的に無水の粒状物または、微細粉状に乾燥されたもので一般に市販されている（例えば日本化学工業製やラサ工業製の）ものを使用することができる。

本発明において有機ヒドロキシル化合物としては高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

高級アルコールとしては炭素数6以上のアルコール、炭素数が通常6~36（好ましくは8~22）の直鎖および/または分枝を有する飽和もしくは不飽

和の天然または合成の脂肪族アルコール（例えばヘキシルアルコール、オクタールアルコール、2-エタールヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ペヘニルアルコール、2オクタールオクタデカノール、特開昭49-127000、特開昭54-125797号、特開昭50-194号公報記載の合成アルコール、側鎖を有する高級アルコール混合物など）、および炭素数6~8を有する脂環式アルコール（例えばシクロヘキサノール、シクロペアノール）が挙げられる。

活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物は、活性水素原子を少なくとも1個有する化合物1モルにアルキレンオキシド少なくとも1モルを付加して得られる製造の化合物である。活性水素原子含有化合物としてはアルコール類（例えば上記高級アルコールおよび炭素数5以下のアルコールたとえばメチノール、エタノール、n-、i-プロパノール、ブタノール、アミルアルコ-

ール、シクロブタノール等；ポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサジオール等）、フェノール類（フェノール、クレゾール等；アルキルフェノールたとえば炭素数4~20好ましくは6~18のアルキル基（ブチル、アミル、オクタール、ノニル、デシル、ドデシル、オレイル、オクタデシル）などで置換されたフェノール、クレゾール等）、カルボン酸（例えば炭素数6~22の高級脂肪族酸たとえばカプリル酸、2-エタールヘキサノ酸、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エルシン酸、ペヘニン酸など）酸アミド、メルカプタン類、アミン類、ヒマシ油およびその誘導体、モノ、ジグリセリドなどが挙げられる。アルキレンオキシドとしては炭素数が2~8好ましくは2~4のアルキレンオキシド：エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-, 2,3-, 1,3-または1,4-ブタレンオキシド；およびこれらの併用系（ランダムおよびブロック）が挙げられる。活性水素原子含有化

合物およびそのアルキレンオキシド付加物の具体例としては特公昭32-6615号、特公昭38-12524号特開昭49-127000号公報記載のものが挙げられる。

有機ヒドロキシル化合物のうちで好ましいものは、高級アルコール；および炭素数6以上の炭化水素基（とくに脂肪族炭化水素基）を有する活性水素含有化合物のアルキレンオキシド付加物（とくにエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物）である。とくに好ましいのは高級アルコールである。

本発明の製造法において、有機ヒドロキシル化合物と無水有機酸とのモル比（ P_2O_5 1モルに対する有機ヒドロキシル化合物のモル数をいう）は23以上、4以下であり、好ましくは25~35であり、より好ましくは27~33である。上記モル比が23より低い場合は、本発明と同じ条件（温度）で反応させると、有機ヒドロキシル化合物の分解が著しくなり生成物が粘性を著し紡織工程におけるローワー巻き付きを増大させ剥離性が悪くなる。またモル比が4より大きくなると、未反応の有機ヒド

ロキシム化合物が多く残存し、発煙性が高まり耐電性が悪くなり、好ましくない。

本発明において、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸との反応は実質的に無水の条件下（水の量は反応系中1%以下、 P_2O_5 1モル当り1モル以下）に行なわれる。

有機ヒドロキシム化合物および無水燐酸の投入、混合は通常の方法、条件下で行なうことができ、通常、液状の有機ヒドロキシム化合物中に無水燐酸を徐々に添加して行なわれる。無水燐酸の添加は温度100℃以下で有機ヒドロキシム化合物が液状であれば任意の温度で行なえば良い。この温度が100℃を超えると反応物が褐色し易い。或いは急速な反応を起し危険を供する等の問題がある。100℃以下の温度に保ちながら無水燐酸の全量を添加した後、必要により同温度で更に攪拌を続ける（たとえば30分～5時間）こともできる。

100℃以下の温度で無水燐酸を有機ヒドロキシム化合物中に分散（溶解、反応）させた反応系（燐酸エステル化生成物）は、本発明に従つて、

中和した形（塩）で供給することができる。塩を形成する陽イオンにはアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の金属、アンモニウムおよび有機アミンが含まれ、それらの具体例としては特公昭38-12524号公報記載のものが挙げられる。これらのうちで、好ましいのはアルカリ金属（ナトリウム、カリウム）である。

本発明に従つて、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸とのモル比を23～4とし且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することにより得られる燐酸エステルは、従来法による燐酸エステル（同じモル比で、115℃以上に昇温しないもの）に比して、低温下（たとえば35～50% R.H.の帯電防止性に優れた低発煙性であり紡績工程における高温下（たとえば70～85% R.H.）のローラー巻付きが少ない等の効果を有する。従来、より低い温度が好ましいとされ110℃を超えると分解、発色が起こり、75/(M-13)を超える温度（Mはアルコールと無水燐酸とのモル比）ではローラー巻付きが増加するとされていたことから、これより高い温度に昇

115℃以上の温度に昇温される。好ましくは118～200℃とくに好ましくは120～160℃に昇温される。

115℃以上に加熱処理することにより得られるような顕著な効果（低湿下の帯電防止性、発煙性、高温下のローラー巻付きの改善）が得られ、これより低い温度ではこのような効果は達成できない。115℃以上に加熱処理する時間は、加熱温度により異なるが、一般に30分～15時間好ましくは1～10時間である。115℃以上の温度に昇温するに際しては、不活性ガス（窒素など）雰囲気中で（とくに反応系中に不活性ガスを吹き込みながら）加熱を行なうのが好ましい。

本発明の方法を実施するに当り、必要により次亜燐酸、亜燐酸またはそれらの塩もしくはエステル（たとえば特公昭38-12524号公報記載のもの）のような着色防止剤の存在下に反応を行なうこともできる。これらの添加の時期、方法、添加量は上記公報記載のものと同一でよい。

本発明による生成物は遊離の酸（未中和）の形で、あるいは塩々の塩基性化合物で適当なPHに

調する本発明の方法により上述のような優れた効果が得られることは全く予期できない。

本発明による115℃以上に昇温したものとは異なる従来のものとて上記のような効果の差異が生ずる理由は明らかでないが、GPC（ガスパーミエーションクロマトグラフィー）においてチャートの各ピークの位置が前者では後者よりも分子量の狭い間にずれて現われていることから、115℃以上に昇温することによつて生成物（燐酸エステル）中に融安定性の高い、より高分子量（より高縮合度）の縮合燐酸エステルが生成しており、それによつて上述のような効果が得られるものと考えられる。

また、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸とのモル比が23より小さいものを115℃以上に昇温すると、分解、ヒドロキシム化合物の脱水縮合等の好ましくない副反応が起こり、本発明の上記のような効果は得られず、ローラー巻付きが多く帯電防止性の悪いものとなる。

本発明により得られる燐酸エステル（塩）は、上

述のような効果を有することから、各種繊維（とくにポリアミド、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ポリビニル繊維などの合成繊維）の給油処理剤、とくに紡糸延伸工程用油剤、紡績油剤として有用であり、また帯電防止剤（合成繊維用）、潤滑剤（金属潤滑剤など）、乳化剤（農薬化粧品、乳化重合用など）、洗浄剤（各種洗剤、ドライクリーニング用など）としても有用である。

本発明により得られた燐酸エステル（塩）は、繊維処理剤として用いる場合、必要により種々の平滑剤や各種界面活性剤と併用することができる。このような物質としては、鉱物油、動物油、植物油、脂肪酸エステル、ワックス、シリコン、高級アルコールなどの平滑剤；高級アルコール、脂肪酸、アルキルアミンのアルキレンオキサイド付加物などの非イオン界面活性剤；アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、スルホネート、他のホスフェート、脂肪酸石鹼などのアニオン界面活性剤；第四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤；アルキルベタインなどの両性界面活性

その後再度スプレー法により再給油することもある。適用の時期としては紡糸工程あるいは延伸前の工程、延伸工程など種々の段階で適用でき；また繊維の形態としてはファイラメント系（ヤルナファイラメント系）- スターアル、未延伸系- 延伸系など種々のものが挙げられる。油剤の付着量は処理目的等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、一般に量は、繊維に対し、固形分として通常 0.05~3% 好ましくは 0.08~0.3 重量 % である。

本発明による燐酸エステル（塩）を含有する油剤は、低湿度における帯電防止性優れ且つ高湿度におけるローワー抱付きの少ない油剤である。

以下に、本発明を実施例でもつて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。（以下において、部は重量部、% は重量 % を示す（とくに規定されない限り）。）

実施例 1

ワクリルアルコール 558 部（3 モル）を 40~60℃ の温度で撹拌下に加水分解 142 部（1 モル）を約 1 時間を要し徐々に添加した。その後窒素ガス

特開昭 59-157091 (4)

剤など各種界面活性剤を挙げることができる。これらの配合割合は処理目的、要求される性能処理方法等に応じて種々変えることができる。配合量の一例を示すと次の通りである。

本発明による燐酸エステル（塩）	: 20~100% (好ましくは 40~80%)
平滑剤成分	: 0~50% (好ましくは 10~40%)
他の界面活性剤	: 0~80% (好ましくは 10~50%)

本発明による燐酸エステル（塩）および必要により平滑剤成分、他の界面活性剤を含有する油剤の繊維への適用は通常の方法で行なうことができ、例えば水で乳化したエマルジョンの形（油剤の濃度は通常 0.1~10 重量 %）で、または非含水（原油または有機溶剤溶液）の形で、ローワー給油法、浸漬給油法、またはスプレー給油法など公知の給油方法により、合成繊維製造工程の任意の位置で給油することができる。また、浸漬給油法によつて処理剤を付与した後、処理繊維を乾燥処理し

を通しながら昇温し 120~130℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ で微黄色透明液状で酸価 220、結合炭素 21 であった。

比較例 1

上記と同じ原料と反応モル比で反応濃度を 50~60℃ で 8 時間反応させた。生成物は、温度 40℃ でややカスミのある微黄色液状で酸価 2066、結合炭素 205 であった。

実施例 1 および比較例 1 で得られた燐酸エステルを苛性ソーダ水溶液中で中和し pH を 7 (1% 水溶液中で測定) に調整した。

これらの燐酸エステル塩について下記試験法に従つて、帯電性、電気抵抗発生帯電圧及びローワー抱付きの性能試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

表 - 1

	実施例 1	比較例 1
発 電 性	860	6440
電気抵抗 (Ω)	25×10^7	3×10^8
発生電圧	カード試験	0
(V)	線条試験	-20 ~ -70
ローラー巻付き (回)	8	17

試験法

(1) 発電性

試料の 10% 水溶液を直径 45mm の円形金網を路上に均一に薄層状に塗布し、これを所定の温度 200℃ で加熱した時に発生する電量をデジタル計 (栄田化学器械) にて測定する。値は加熱開始後 3 ~ 6 分の間の値を示し、小さい程発電が少ない。

(2) 電気抵抗

ポリエスチレンアブ (15d, 38mm) に対して試料を浸漬給油法によつて、0.1% 給油した。この試料を 20℃ で 40% R.H. の条件で一昼夜調湿して平衡水分量にした後、試験 10g の表面

を、80% R.H.

実施例

フワリアルコール 5022 部 (27 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 40℃ で微黄色透明液状で酸価 234、結合燐酸 233 であつた。

比較例 2

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度 50~60℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ でややカスミのある微黄色液状で酸価 225、結合燐酸 220 であつた。

実施例 2 および比較例 2 で得られた燐酸エステルを、実施例 1 と同様中和し性能評価した。その結果を表 - 2 に示す。

特開昭 59-157091 (5)

面抵抗抵抗を超低線計 SM-5 型 (東亜電機) で測定する。

(4) 発生電圧

(a) カード試験

上記 (4) 項で述べて、調湿した試験 300g を小磁フラットカード (紡出速度 150/分) で紡出しウェアの発生電圧を減電式電位差測定器で測定する。温度 20℃, 40% R.H.

(b) 線条試験

上記カード上りのスライバー 280g をシャーレス小線条試験で 2 回繰返し線条した時のウェアの発生電圧を減電式電位差測定器で測定する。温度 20℃, 40% R.H.

(c) ローラー巻付き

2 回線条を繰返したスライバーを 27℃ で 80% R.H. の条件下に一昼夜調湿して平衡水分量にした後、シャーレス小型線条機 (ゴム調クリヤフをはずした状態) で線条しゴムローラーへの巻付き回数を測定する。スライバーは 100grain/6yd を 2000m 使用する。温度 27

表 - 2

	実施例 2	比較例 2
発 電 性	350	2420
電気抵抗 (Ω)	$.6 \times 10^7$	5×10^8
発生電圧	カード試験	0
(V)	線条試験	-30 ~ -80
ローラー巻付き (回)	6	11

実施例 3

フワリアルコール 6138 部 (33 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 40℃ で微黄色透明液状で酸価 212、結合燐酸 195 であつた。

比較例 3

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 50~60℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ で微黄色透明で酸価 210、結合燐酸 182 であつた。

実施例 3 および比較例 3 で得られた燐酸エステルを実施例 1 と同様中和し性能評価した。その結果を表 - 3 に示す。

表 - 3

性 質	実施例 3	比較例 3
発 熱 性	1200	7800
電気抵抗 (Ω)	56×10^7	22×10^7
発生源電圧	カード試験	0
(V)	線条試験	0
ローラー巻付き (回)	10	21

実施例 4

ミリスチルアルコール 639 部 (3 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 50℃ で淡黄色透明液状で酸価 200、結合燐酸 185 であった。

比較例 4

上記と同じ原料と反応モル比で、反応温度を 60~70℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 50℃ で固くわずかにカスミのある淡黄色液状で酸価 188、結合燐酸 180 であった。

実施例 4 および比較例 4 で得られた燐酸エステルを実施例 1 と同様に中和し性能評価した。その結果を表 - 4 に示す。

結果を表 - 6 に示す。

表 - 5

性 質	実施例 5	比較例 5
発 熱 性	8600	13400
電気抵抗 (Ω)	2×10^8	2×10^8
発生源電圧	カード試験	0 ~ 20
(V)	線条試験	0 ~ 50
ローラー巻付き (回)	3	5

実施例 6

ドバノール 23 (炭素数 12, 13 の合成アルコール) 627 部 (3 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) とを用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 40℃ で淡黄色透明液状で酸価 229、結合燐酸 221 であった。

比較例 6

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 30~60℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ でややカスミのある淡黄色液状で酸価 2124、結合燐酸 210 であった。

実施例 6 および比較例 6 で得られた燐酸エステル

表 - 4

性 質	実施例 4	比較例 4
発 熱 性	2340	5450
電気抵抗 (Ω)	56×10^7	15×10^7
発生源電圧	カード試験	0
(V)	線条試験	0
ローラー巻付き (回)	5	10

実施例 5

セチルアルコール 726 部 (3 モル) を 60~70℃ の温度で攪拌下に無水燐酸 142 部 (1 モル) を約 1 時間を要し徐々に添加した。その後窒素ガスを通しながら昇温し 120~130℃ で 8 時間反応させた。生成物は、温度 60℃ で淡黄色液状で酸価 1684、結合燐酸 178 であった。

比較例 5

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 90~100℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 80℃ で淡黄色液状で酸価 164、結合燐酸 176 であった。

実施例 5 および比較例 5 で得られた燐酸エステルを実施例 1 と同様に中和し性能評価した。その

結果を表 - 6 に示す。

表 - 6

性 質	実施例 6	比較例 6
発 熱 性	4250	11500
電気抵抗 (Ω)	14×10^7	25×10^7
発生源電圧	カード試験	0
(V)	線条試験	0 ~ 50
ローラー巻付き (回)	15	28

以上の結果に示した如く本発明の製造法は、従来法に比べて優れていることは明らかである。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



平成 1. 3. 13 発行

手 続 補 正 書

昭和63年11月17日

特許庁長官 古 田 文 雄 殿

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 31501 号(特開 昭
59-157091 号, 昭和 59 年 9 月 6 日
発行 公開特許公報 59-15711 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C07F 9/09		6917-4H

昭和58年特許願第031501号

1. 事件の表示

2. 発明の名称

環状エステル製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 京都市東山区一畑野本町11番地の1
名称 (228) 三洋化成工業株式会社
代表者 森 本 武 彦

4. 補正命令の日付

白発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。

(1)明細書第4頁第12行の「シクロヘプタノール」

を「シクロヘプタノール」に訂正する。

(2)明細書第10頁第5行~6行の「(ガスパーミエー

ションクロマトグラフィー)」を「(ゲルパーミ

エーションクロマトグラフィー)」に訂正する。